

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1904

【提出日】 平成13年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-297993

【出願日】 平成12年 9月29日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-301666

【出願日】 平成12年10月 2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体およびセラミック担体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、ガス流れの多い担体中心部に担持される単位体積当たりの触媒量を、外周部の 1.1 倍以上としたことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、ガス流れの速い担体中心部の単位体積当たりの表面積を、外周部の 1.1 倍以上としたことを特徴とするセラミック担体。

【請求項 3】 モノリス状の担体形状を有しており、上記担体中心部を高セル密度とするかあるいは多角形ないし円形のセル形状とし、上記外周部を低セル密度とするかあるいは四角形、六角形ないし三角形のセル形状とした請求項 2 記載のセラミック担体。

【請求項 4】 上記セラミック担体へのガス導入口の投影面積を S とした時に、上記担体中心部が、ガス導入口の投影中心を中心とし、投影面積 S の 1.1 倍以上、2 倍以内の断面積を有する範囲を表す請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 5】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、担体の上流側端面から全長の $1/4 \sim 1/3$ の範囲に、全触媒量の 50 重量%以上の触媒を配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 6】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に複数の触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、ガス流れの上流側に熱に強い触媒を、下流側に熱に弱い触媒を配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 7】 上記熱に強い触媒が、浄化率 50%での入口温度が 300°C 以下の触媒であり、上記熱に弱い触媒が、浄化率 50%での入口温度が 350°C 以上の触媒である請求項 6 記載のセラミック触媒体。

【請求項 8】 上記セラミック担体の断面積が、該セラミック担体に接続されるガス導入用配管の断面積より大である請求項 1 ないし 7 のいずれか記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 9】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒の粒子形状が、同一重量の球または半球状粒子より表面積が大きくなる形状であることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 10】 上記触媒の粒子形状が、多面体形状、円錐体またはその一部を欠いた形状、凹凸または突起を有する略球状、針状、中空形状のうちの少なくとも 1 つである請求項 9 記載のセラミック触媒体。

【請求項 11】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒が、触媒活性の高い面に配向していることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 12】 上記触媒が、上記セラミック担体に溶液状態で含浸、焼付けされることによって、上記細孔内に担持されている請求項 9 ないし 11 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 13】 上記セラミック担体は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれかセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 14】 上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されている請求項 13 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 15】 上記置換元素はその電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 13 または 14 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 16】 上記セラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 1 7】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなる請求項 1 6 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 1 8】 上記微細なクラックの幅が 1 0 0 n m 以下である請求項 1 7 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 1 9】 上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の 1 0 0 0 倍以下の直径あるいは幅を有し、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L 以上である請求項 1 7 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 2 0】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項 1 7 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項 2 1】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を 1 個以上有するコーディエライト結晶を 4×10^{-6} % 以上含有する請求項 2 0 記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等において、触媒成分を担持する担体として使用されるセラミック担体およびセラミック触媒体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトよりなるモノリス状の担体表面を、 γ -アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コーディエライトの比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、 γ -アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【0003】

しかしながら、担体のセル壁表面を γ -アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げる事が検討されているが、コート層の形成により、その効果が半減してしまう。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加する、コーディエライトのみの場合より熱膨張係数が大きくなるといった不具合があった。

【0004】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。ここで、酸処理や熱処理を行って特定成分を溶出させることによりコーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平5-50338号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願2000-104994のセラミック担体は、結晶格子中の酸素欠陥や格子欠陥、幅100nm以下の微細なクラックといった、比表面積として測定できない程度の微小な細孔を設けて、触媒を担持させるので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、このセラミック担体を改良して、触媒性能をより高め、高性能で実用性に優れたセラミック担体およびセラミック触媒体を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなり、ガス流れの多い担体中心部に担持される単位体積当たりの触媒量を、外周部の1.1倍以上としたことを特徴とする。ガス流れの多い担体中心部により多くの触媒を担持させることで、浄

化率を向上させることができる。

【0007】

請求項2の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体であって、ガス流れの速い担体中心部の単位体積当たりの表面積を、外周部の1.1倍以上としたことを特徴とする。セラミック担体の表面積を変更することによっても、請求項1と同様の効果が得られ、担体中心部の表面積を大きくしたセラミック担体に触媒を担持させることによって、浄化率を向上させることができる。

【0008】

請求項3のように、請求項2の構成において、担体中心部の表面積を大きくするには、例えば、モノリス状の担体形状とするとともに、上記担体中心部を高セル密度とするかあるいは多角形ないし円形のセル形状とする。逆に、上記外周部は低セル密度とするかあるいは四角形、六角形ないし三角形のセル形状とすればよい。

【0009】

請求項4のように、上記セラミック担体へのガス導入口の投影面積をSとした時、上記担体中心部は、ガス導入口の投影中心を中心とし、投影面積Sの1.1倍以上、2倍以内の断面積を有する範囲で表される。エンジンの運転状態によって、ガス流れの多いまたは速い領域は上記範囲で変化するので、この範囲で所望の性能等に応じて、上記担体中心部と外周部を設定すればよい。

【0010】

請求項5の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、担体の上流側端面から全長の $1/4 \sim 1/3$ の範囲に、全触媒量の50重量%以上の触媒を配置したことを特徴とする。触媒反応が開始される上流側 $1/4 \sim 1/3$ の範囲の触媒密度を高めることで、触媒反応を促進することができる。

【0011】

請求項6の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持したセラミック触媒体であり、ガス流れの上流側に熱に強い

触媒を、下流側に熱に弱い触媒を配置したことを特徴とする。複数の触媒を用いる場合、温度が上昇しやすい上流側に、より熱に強い触媒を配置することで、触媒の劣化を防止することができる。

【 0 0 1 2 】

請求項 7 のように、具体的には、上記熱に強い触媒は、浄化率 5 0 % での入口温度が 3 0 0 ℃ 以下の触媒であり、上記熱に弱い触媒は、浄化率 5 0 % での入口温度が 3 5 0 ℃ 以上の触媒とする。このような複数の触媒を組み合わせることで、上記請求項 6 の効果が容易に得られる。

【 0 0 1 3 】

請求項 8 のように、上記各請求項における上記セラミック担体の断面積は、該セラミック担体に接続されるガス導入用配管の断面積より大とすることが望ましい。断面積が大きいと、担体体積を大きくして処理量を増加できるが、担体中心部と外周部のガス流れ等に起因する上記問題が起きやすくなるため、上記各請求項の構成による効果が良好に発揮される。

【 0 0 1 4 】

請求項 9 のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなり、上記触媒の粒子形状が、同一重量の球または半球状粒子より表面積が大きくなる形状であることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

排ガスの浄化性能には触媒の表面積が影響し、表面積が大きいほど排ガスとの接触確率が高くなって性能が向上する。同一の触媒担持量で表面積を大きくするには、例えば、触媒粒子を微粒化する方法があるが、限界がある。そこで、本発明では、触媒の粒子形状に着目し、同一重量の球または半球状粒子より表面積が大きくなる形状とした。触媒粒子 1 個の重量が同一の場合、触媒粒子形状が球である場合に最も表面積が小さくなるので、球（半球）以外のより表面積が大きい形状にすれば、触媒反応に寄与する有効面積が増し、触媒性能が向上する。

【 0 0 1 6 】

請求項 1 0 のように、具体的には、上記触媒の粒子形状を、多面体形状、円錐体またはその一部を欠いた形状、凹凸または突起を有する略球状、針状、中空形

状のうちの少なくとも1つとすることができる。これらは、いずれも、球（半球）形状の触媒粒子より表面積が大きくなる。

【 0 0 1 7 】

請求項11のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒が、触媒活性の高い面に配向していることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

同一形状の触媒粒子であっても、触媒活性の高い面に配向していると、浄化性能が向上する。従って、表面積を大きくする代わりに、触媒活性の高い面に配向を揃えることによっても、触媒性能を向上する効果が得られる。

【 0 0 1 9 】

請求項12の構成において、上記触媒は、上記セラミック担体に溶液状態で含浸、焼付けされることによって、上記細孔内に担持されている。溶液を用いると、上記細孔内に触媒成分が入り込みやすく、また、触媒成分がイオンとして担持されるので、微粒化しやすい。

【 0 0 2 0 】

請求項13のように、上記セラミック担体としては、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素を構成元素以外の元素と置換することにより、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能とした担体を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

この場合、請求項14のように、上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されることが好ましい。触媒成分が化学的に結合されることにより、保持性が向上し、また、触媒成分が担体に均一分散して、凝集しにくくなるので、長期使用による劣化も小さい。

【 0 0 2 2 】

請求項15のように、上記置換元素には、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素を用いることができる。電子軌道にdまたはf軌道を有する元素は、触媒成分と結合しやすいため、好ましい。

【0023】

請求項16のように、上記セラミック担体として、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能である担体を用いることもできる。

【0024】

請求項17のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。

【0025】

請求項18のように、上記微細なクラックの幅が100nm以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

【0026】

請求項19のように、触媒成分を担持可能とするには、上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有するとよく、この時、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上であると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0027】

請求項20のように、上記基材セラミックには、コーディエライトを主成分とするセラミックが用いられ、上記細孔は、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥とすることができる。コーディエライトは耐熱衝撃性に優れるため、自動車排ガス用の触媒体として好適である。

【0028】

この場合、請求項21のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなる。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有するようにすると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0029】

【発明の実施の形態】

図 1 により、本発明の第 1 の実施の形態について説明する。本発明のセラミック触媒体 1 は、エンジンの排ガス浄化触媒等に用いられるもので、触媒を直接担持可能なセラミック担体 2 を有している。セラミック担体 2 は、ガス流れ方向に多数のセル 2 1 が平行に形成されている円筒モノリス状に成形されており、表面には、触媒成分が直接担持されている。セラミック担体 2 の基材には、通常、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするセラミックが好適に用いられる。基材セラミックが、コーディエライト以外の、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト、シリカーアルミナ、ゼオライト、ジルコニア、窒化珪素、リン酸ジルコニウム等のセラミックを主成分とするものであってももちろんよい。

【0030】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔ないし元素を有しており、この細孔ないし元素に対して触媒成分を直接担持可能となっている。触媒成分を直接担持可能な細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなり、複数種類を組み合わせ形成することもできる。触媒成分を直接担持可能な元素は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素を、構成元素以外の元素と置換することにより導入される元素である。このような細孔ないし元素を有することによって、 γ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を担持可能とする。

【0031】

本実施の形態の特徴は、セラミック担体 2 に担持させる触媒の量を、ガス流れの多い担体中心部 A で多く、ガス流れの少ない担体外周部 B で少なくしたことにある。具体的には、担体中心部 A に配置する単位体積当たりの触媒量（重量）を、外周部 B の 1.1 倍以上、好ましくは 2 倍以上とするのがよく、これにより、浄化性能を向上させることができる。これについては、詳細を後述する。

【0032】

触媒成分としては、Pt、Pd、Rh 等の貴金属触媒が好適に使用される。触

媒成分を担持させる場合には、触媒金属の化合物を溶媒に溶解した溶液に、セラミック担体を浸漬させるとよい。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体 2 が細孔を有する場合、細孔を形成する欠陥やクラック等が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、 0.5 g/L 以上の触媒成分を担持することが可能である。

【 0 0 3 3 】

触媒溶液に浸漬させたセラミック担体は、次いで、乾燥し、 500°C ないし 900°C 程度で焼付ける。これにより、排ガスと接触する担体セル壁表面の細孔に触媒成分が担持されたセラミック触媒体が得られる。従来の γ -アルミナ等のコート層を用いるセラミック触媒体は、排ガスが入り込めない部分にも触媒成分が存在することがあったが、本発明のセラミック触媒体は、排ガスとの接触機会の多いセル壁表面に触媒成分が集中担持されるので、排ガス浄化に有効に活用できる。また、溶液を用いて担持しているため、触媒粒子が微粒化できるとともに、溶液が入り込める細孔には、気体が容易に侵入するから、排ガスと接触する部分にのみ効率よく触媒成分を担持できることになる。

【 0 0 3 4 】

ここで、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体 2 について説明する。担持される触媒成分イオンの直径は、通常、 0.1 nm 程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、 0.1 nm 以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の 1000 倍 (100 nm) 以下で、できるだけ小さい方が好ましい。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の $1/2$ 倍 (0.05 nm) 以上とする。この大きさで、従来と同等な量の触媒成分 (1.5 g/L) を担持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/ L 以上、好ましくは 1×10^{16} 個/ L 以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/ L 以上であるとよい。

【 0 0 3 5 】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。次にこの細孔の詳細と形成方法について説明する。

【 0 0 3 6 】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【 0 0 3 7 】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出し、酸素欠陥が形成される。

【 0 0 3 8 】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する O ($2-$) を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するために、Si、Al、Mg の一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いた BET 法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない

【0039】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が 4.7 重量%未満（酸素欠陥）または 4.8 重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が 4.7 重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は 17.2 より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が 4.8 重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は 17.6 より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より大きくまたは小さくなる。

【0040】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約 100 nm 以下、好ましくは約 10 nm 程度ないしそれ以下であるとよい。

【0041】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【0042】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【0043】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。

例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【0044】

次に、元素置換によって、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の元素を配置した担体について説明する。この場合、セラミックの構成元素（例えば、コーディエライトであれば、Si、Al、Mg）と置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する元素が挙げられ、好ましくはdまたはf軌道に空軌道を有するか、または酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒成分とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

【0045】

dまたはf軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上持つ元素であり。酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au等が挙げられる。

【0046】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、上述したように、セラミック原料中に置換元素を添加、混練する方法を採用することもできるが、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させることもできる。これを溶液から取り出し、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、好ましい。

【 0 0 4 7 】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の 0. 0 1 % 以上 5 0 % 以下、好ましくは 5 ~ 2 0 % の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、基材セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、上記したように、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和と等しくなるようにすれば、欠陥は生成しない。このように、全体として価数の変化がないようにし、触媒成分を置換元素との結合によってのみ担持させるようにしてもよい。

【 0 0 4 8 】

次に、本実施の形態の特徴部分について説明する。本実施の形態では、セラミック担体 2 に担持させる触媒の量（単位体積当たり）を、ガス流れの多い担体中心部 A で外周部 B の 1. 1 倍以上、好適には 2 倍以上とする。図 2 は、触媒の担持をセラミック担体全体に均一に行った従来のセラミック触媒体 1 におけるガス流れと浄化率の関係を示すもので（エンジン 2 0 0 0 c c とした場合）、ガス流量の少ないアイドリング時（図 2 上段）、セラミック触媒体 1 を収容する排気管 3 の直径 d のガス導入口 3 1 から導入されるガスは、排気管 3 の全体に拡がる。この時、セラミック触媒体 1 の全面（直径 D の範囲、 $D > d$ ）にガスが流れ、浄化率は 9 0 %（未浄化 1 0 %）である。一方、ガス流量が多いフルスロットル時（図 2 下段）、セラミック触媒体 1 を収容する容器体 3 のガス導入口 3 1 から導入されるガスは、担体中心部 A に集中して流れ、浄化率は 8 0 %（未浄化 2 0 %

）に低下する。担体中心部 A は、直径 d に対応する領域よりやや広く、セラミック担体へのガス導入口 31 の投影面積を S とした時に、投影面積 S の 1.1 倍で表される。なお、投影面積 S は、ここではガス導入口 31 の断面積と一致する。

【0049】

すなわち、担体中心部 A（投影面積 S の 1.1 倍の領域）にガスが集中して流れた時の未浄化分は 20%、外周部 B を含めた全体で浄化した時の未浄化分は 10% である。そこで、ガス流れの多い担体中心部 A で触媒量を多く、ガス流れの少ない担体外周部 B で少なくする。ここで、担体中心部 A は、セラミック担体へのガス導入口 31 の投影中心を中心とし、最小で投影面積 S の 1.1 倍～最大で投影面積 S の 2 倍の範囲とする。担体中心部 A の範囲に幅があるのは、アイドリング時、フルスロットル時以外の中低速では、ガス流れが集中する領域が投影面積 S の 2 倍の範囲に広がるため、この領域で 90% 以上の浄化が行われる。

【0050】

担体中心部 A の触媒量を外周部 B より多くするには、触媒成分の担持工程を 2 段階に分けて行えばよい。例えば、図 3 に示すセラミック担体 2（ $\phi 86 \times L 120$ ）について、触媒担持工程の一例を説明する。まず、（1）工程で、担体外周部 B の上下端面にマスキング部材 41 を施し、担体中心部 A（直径 d の部分）に触媒成分を含む溶液を流して全触媒量の 50%～80% を担持させる。具体的には、マスキング部材 41 としてマイクロクリスタリン酸系ワックスが用いられ、触媒溶液として、例えば、 $Pt 0.09 mol/L$ 、 $Rh 0.06 mol/L$ としたエタノール溶液が用いられる。この触媒溶液中に担体を 10 分間浸し（常温処理）、次いで、溶液から取り出した担体をエアブローしてセル中にある余分な溶液を飛ばした後、90℃、2 時間の条件で乾燥し、水分を飛ばすことで、担体中心部 A に触媒が担持される。

【0051】

次に、（2）工程で、担体外周部 B に施されていたマスキング部材 41 を除去して担体中心部 A にマスキング 42 を施し、担体外周部 B に触媒溶液を流して残りの触媒を担持させる。具体的には、マスキング部材 42 としてマイクロクリスタリン酸系ワックスが、触媒溶液として、例えば、 $Pt 0.045 mol/L$ 、

Rh 0.03 mol/Lとしたエタノール溶液が用いられる。この触媒溶液中に、同様に担体を10分間浸し（常温処理）、次いで、溶液から取り出した担体をエアブローしてセル中にある余分な溶液を飛ばした後、90℃、2時間の条件で乾燥し、水分を飛ばすことで、担体外周部Bに触媒が担持される。各工程とも、触媒溶液中に担体を10分間浸し（常温処理）、次いで、溶液から取り出した担体をエアブローしてセル中にある余分な溶液を飛ばした後、90℃、2時間の条件で乾燥し、水分を飛ばすことで、触媒を担持させることができる。

【0052】

その後、500～800℃の温度で触媒を焼き付けて、セラミック触媒体1とする。このセラミック触媒体1は、中心部Aの触媒量が3.0 g/Lで、外周部Bの触媒量1.5 g/Lの2倍となっている。また、同様の方法で、中心部Aを浸漬する触媒溶液の濃度を変更することにより、中心部Aの触媒量を1.5 g/L、2.25 g/L、3.75 g/L、4.5 g/Lとし、外周部Bの触媒量を1.5 g/Lで固定としたセラミック触媒体1を作製し、それぞれの浄化性能を調べた。担体中心部Aと外周部Bの触媒量の比A/Bと浄化率の関係を図4に示した。中心部Aは直径d（φ50）の範囲とし、浄化率の測定条件は、エンジン排気量：2000 cc、ガス流量：4000 L/minとした。

【0053】

図4に明らかなように、触媒量比A/B = 1 : 1では、浄化率が80%であり、中心部Aの触媒量が増加するに従い、浄化率が向上している。従って、A/B = 1.1以上とすれば、触媒量の増加による効果が得られるので、目標性能とコストに応じて触媒量比A/Bを決定すればよい。さらに、A/B = 2で浄化率が90%となっており、好ましくは、A/B = 2以上とすると、未浄化分を10%以下にすることができる。

【0054】

なお、図5に示すように、担体中心部Aの中心は、排気管3のセラミック触媒体1への接続位置が変化しても、基本的にガス導入口31の中心（投影中心）と略一致するように設定される。すなわち、上記実施の形態のように、排気管3のガス導入口31とセラミック触媒体1が同軸上に位置する場合、図5（a）のよ

うに、担体中心部 A の中心はガス導入口 3 1 の中心と一致し、かつセラミック触媒体 1 の中心と一致する。図 5 (b) のように、排気管 3 とセラミック触媒体 1 の軸がオフセットしている場合も、担体中心部 A の中心がガス導入口 3 1 の中心と一致するように設けられる。ただし、この時、担体中心部 A とセラミック触媒体 1 は同心に位置しない。

【 0 0 5 5 】

図 5 (c) のように、セラミック担体 2 への排気管 3 のガス導入口 3 1 がセラミック触媒体 1 に対して斜めに接続する場合には、ガス導入口 3 1 の中心の延長上 (投影中心) に、担体中心部 A の中心が位置するように設ける。また、セラミック担体 2 へのガス導入口 3 1 の投影面積 S' は、ガス導入口 3 1 の断面積 S から、下記式により求める。

$$\text{投影面積 } S' = \text{断面積 } S \times (1 / \cos \theta)$$

【 0 0 5 6 】

また、図 6 に示すように、セラミック担体 2 の断面形状は、図 6 (a) のような円形断面の他、オーバル状断面 (図 6 (b))、レーストラック状断面 (図 6 (c))、三角断面 (図 6 (d))、異形断面 (図 6 (e)) 等の形状としてもよい。セル 2 1 の形状も、図 7 (a) のような四角形その他、六角形 (図 7 (b))、三角形 (図 7 (c)) 等、他の形状としてももちろんよい。これら異なる形状の場合も、担体中心部 A の中心位置や領域は、上記と同様にして設定することができる。

【 0 0 5 7 】

図 8 (a) に本発明の第 2 の実施の形態を示す。本実施の形態では、担体中心部 A の触媒量を外周部 B より多くする代わりに、ガス流れの速い担体中心部 A の単位体積当たりの表面積を、外周部 B より大きくする。具体的には、担体中心部 A の単位面積当たりの表面積が、外周部 B の 1. 1 倍以上、好ましくは、2 倍以上となるようにし、例えば、図 8 (b) のように、担体中心部 A のセル密度 (単位面積当たりのセル数) を大きく (高メッシュ)、外周部 B は、担体中心部 A よりセル密度を小さくする (低メッシュ)。あるいは、図 8 (c) ~ (g) のように、担体中心部 A のセル形状を表面積の大きい多角形または円形セルとし、外周

部のセル形状を表面積の小さい三角形または四角形セルとすることもできる。

【 0 0 5 8 】

図 8 (a) はその具体的構成の一例を示すもので、担体中心部 A は、

セル形状：四角形セル、セル壁厚さ：0. 0 6 5 mm

メッシュ：1 5 0 0 セル / in^2 、直径： $\phi 50$

容積：2 3 6 cc、触媒量：1. 5 g / L

となっている。一方、担体外周部 B は、

セル形状：四角形セル、セル壁厚さ：0. 1 1 5 mm

メッシュ：4 0 0 セル / in^2

容積：4 6 1 cc、触媒量：1. 5 g / L

とし、担体中心部 A を高セル密度として、表面積を大きくしている。

【 0 0 5 9 】

このように、ガス流れの速い担体中心部 A の単位面積当たりの表面積を、外周部 B より大きくすることによっても、同様の効果が得られる。この時、上記具体例では、担体中心部 A と外周部 B の触媒量を同じにしたが、同等としても、上記第 1 の実施の形態のように中心部 A の触媒量を多くしてもかまわない。なお、図 8 (c) ~ (g) のようなセル形状とするには、図 8 (h) のように、所望のセルパターンに加工した電極を用意して、金型のスリット部を放電加工し、この金型を用いて成形を行えばよい。

【 0 0 6 0 】

図 9 に本発明の第 3 の実施の形態を示す。本実施の形態では、セラミック担体 2 の上流側端面から全長の $1/4 \sim 1/3$ (25% ~ 33.3%) の範囲に、全触媒量の 50 重量%以上、好適には 80% 以上の触媒を配置する (図 9 の下段)。図 9 の上段のように、触媒を直接担持したセラミック触媒体 1 は、 γ -アルミナをコートする従来の触媒体より熱容量が小さいため、反応開始が早く、温度も上昇しやすい。そこで、より上流側に触媒を集中担持することにより、初期の反応を促進する。図 9 の中段のセラミック担体 2 は、上流側端面から全長の $1/4$ の範囲に、全触媒量の 50 重量%を担持した例である。触媒の反応は、担体の上流から開始し、ガス流れによって、触媒反応によって上流で発生する熱が担体下

流へ流れるため、担体下流では触媒量を低減しても排ガス浄化は十分に行われる。

【 0 0 6 1 】

上記構成のセラミック触媒体 1 の製造方法を図 1 0 で説明する。図 1 0 (a) において、まず、高濃度に設定した触媒溶液に、担体の全長の $1/4 \sim 1/3$ を浸漬し、全触媒量の 5 0 重量%以上（好適には 8 0 %以上）を担持する。触媒溶液の調製、浸漬後の乾燥等の工程は上述した第 1 の実施の形態と同様に行う。次に、担体を反転し、低濃度に設定した触媒溶液に、担体の全長の $3/4 \sim 2/3$ を浸漬して、残りの触媒を担持させればよい。あるいは、図 1 0 (b) のように、担体を複数に分割し、担体毎に触媒量を変更して、触媒量が多く長さの短い担体が上流側となるように配置することもできる。本発明のセラミック触媒体は、圧損が低いため、このように複数の担体を直列配置しても支障が生じることはない。

【 0 0 6 2 】

図 1 1 (b) は、図 1 1 (a) のセラミック担体 ($\phi 83 \times L120$) の上流部 (L36、全長の 3 0 %) に全触媒量の 3 0、5 0、8 0、9 0、1 0 0 % の触媒を担持し、下流部に残りの触媒を担持させた時の浄化性能を比較したグラフである。浄化率の測定条件は、エンジン排気量：2 0 0 0 c c、ガス流量：4 0 0 0 L / m i n とした。上流部の触媒担持量を全触媒量の 5 0 % とすることにより浄化率の未浄化分を 1 0 % 以下にでき、8 0、9 0 % にすることで最大の効果が得られる。ただし、9 5 % を越えると下流部の反応の悪くなり浄化率が低下するので、より好ましくは、9 5 % 以下とするのがよい。

【 0 0 6 3 】

図 1 2 (a) に本発明の第 4 の実施の形態を示す。本実施の形態のセラミック触媒体 1 は、セラミック担体 2 に複数の触媒を担持する際に、ガス流れの上流側に熱に強い触媒を、下流側に熱に弱い触媒を配置する。本発明のように、セラミック担体 2 に γ -アルミナコートを経さずに触媒を直接担持する構成では、触媒は担体のセル壁表面に集中的に担持され、触媒粒子間距離が短くなるので、熱による触媒劣化、例えば、触媒粒子同士がくっついてしまうシンタリング現象、触

媒が蒸散する現象が起きる可能性がある。そこで、本実施の形態では、例えば、Pt、Pd、Rh等を触媒として用いる場合、これらをセラミック担体2に均一に担持せず、表1に示される各触媒の融点、シンタリング温度から、より熱に強いRhを上流側に、Pt（またはPd）を下流側に配置する。上流部と下流部に別々の触媒を担持する方法は、上記第4の実施の形態と同様に行うことができ、図12（b）のように、担体を分割して、それぞれに触媒を担持させ、直列配置することもできる。

【0064】

【表1】

触媒名	融点	シンタリング温度
Pd	1552℃	500～750℃
Pt	1772℃	570～880℃
Rh	1966℃	600～1000℃

【0065】

ここで、熱に強い触媒、熱に弱い触媒の評価法および判定法を、以下に示す。まず、評価しようとする触媒を本発明のセラミック担体2に担持し、1000℃で24時間エージングする。その後、上記したと同様の方法で、浄化性能を測定する。図13のような触媒入口温度と浄化率の関係を調べ、浄化率50%（T50）での入口温度を見て、300℃以下であれば熱に強い触媒、350℃以下であれば熱に弱い触媒である。

【0066】

さらに、セラミック触媒体の触媒性能を向上させるには、触媒の粒子形状を、同一重量の球または半球状粒子より表面積が大きくなる形状とするのがよい。触媒粒子が同一重量の場合、図14に示すような球（半球）状粒子が最も表面積が小さくなる。従って、本発明では、触媒粒子を、球（半球）以外の形状とし、表面積がより大きくなるようにして、触媒性能を向上させる。

【0067】

具体的には、触媒の粒子形状を、多面体形状、円錐体またはその一部を欠いた形状、凹凸または突起を有する略球状、針状、板状、中空形状のうちの少なくとも1つとすることができる。図15ないし20はこれらの形状の例を示すもので、図15(a)、(b)に示す六面体、四面体は、多面体形状の、図16の砲台状は、円錐体または円錐体の一部を欠いた形状の、図17(a)、(b)の表面に凹凸を有する球状、球面から突出する星型の突起を有する形状は、凹凸または突起を有する略球状の例である。また、図18のような針状や、図19の平板状等の板状とすることもできる。図20は中空形状の例で、図20(a)はチューブ状、図20(b)は開口を有する袋状の粒子となっており、いずれも中空部の内表面によって表面積が大きくなる。

【0068】

排ガスの浄化性能には触媒の表面積が影響し、表面積が大きいほど排ガスとの接触確率が高くなって性能が向上する。従って、このように、触媒粒子形状を、球より表面積が大きい形状にすることで、触媒担持量を増加させることなく、触媒性能を向上可能である。

【0069】

触媒粒子の形状の制御は、触媒成分を担持させる際の条件を変化させたり、担持してから後処理する等によって行うことが可能である。担持条件としては、例えば、触媒成分の前駆体、触媒成分を溶解させる溶媒、焼付け雰囲気等があり、これらを変化させることによって、特定の形状の粒子を得ることが可能である。あるいは、担持、焼付けした後に酸処理、ドライエッチング等の後処理を行うこともできる。

【0070】

例えば、図14のような球状の粒子は、塩化白金酸アンモニウム0.07mol/L、塩化ロジウム0.05mol/Lのエタノール溶液に、セラミック担体を浸漬し、乾燥させた後、800℃で2時間大気雰囲気で焼付けして触媒化することにより得られる。これに対し、図15(a)に示した六面体の粒子を得るには、触媒成分の前駆体および溶媒を変更し、テトラクロロ白金酸アンモニウム0

、 0.07 mol/L 、酢酸ロジウム二量体 0.01 mol/L の 3 N の HCl 溶液を用いる。この溶液に、同様にセラミック担体を浸漬、乾燥させた後、 800°C で2時間大気雰囲気中で焼付けして触媒化すると、粒子形状が六面体となる。

【0071】

また、図17(a)に示したような凹凸形状の粒子を得るには、球状の粒子と同様に、塩化白金酸アンモニウム 0.07 mol/L 、塩化ロジウム 0.05 mol/L のエタノール溶液に、浸漬、乾燥し、 800°C で2時間大気雰囲気中で焼付けした後、後処理する。後処理は、王水(20°C)に10分間浸すことにより表面に凹凸を形成した粒子が得られる。

【0072】

セラミック触媒体の触媒性能を向上させる他の方法として、触媒の結晶面を、触媒活性の高い面に配向させることも有効である。同一形状の触媒粒子で表面積が同じであっても、触媒活性の高い面に配向していると、触媒反応が促進されて浄化性能が向上する。図21は、Ptを触媒成分として用い、NOの直接分解に最も活性が高い面：Pt(100)面に配向させた場合で、触媒粒子は、六面体形状となる。このようにして、触媒活性をより高くし、触媒性能を向上させることが可能である。

【0073】

触媒粒子の配向の制御は、触媒成分を担持させる際の方法を変化させることによって行うことができる。担持条件としては、例えば、触媒成分の前駆体、触媒成分を溶解させる溶媒、焼付け雰囲気等があり、これらを変化させることによって、特定の面に配向させた粒子を得ることが可能である。上記図21のPt(100)の配向の場合、例えば、塩化白金酸アンモニウム 0.07 mol/L 、塩化ロジウム 0.05 mol/L のエタノール溶液に、セラミック担体を浸漬し、乾燥させた後、 800°C で2時間水素雰囲気中で焼付けして触媒化することにより、Pt(100)面に配向させた触媒粒子を得ることができる。

【0074】

図22は、表面に多数の細孔を有するセラミック担体に、種々の粒子形状の触媒を担持させた触媒体の浄化性能を比較して示したものである。触媒には、Pt

とRhを使用し、上記したように担持条件を変化させることによって、種々の粒子形状とした。触媒担持量は、いずれも1.5g/Lとなるようにした。また、セラミック担体は、タルク、カオリン、アルミナ等のコーディエライト化原料のうち、Al源の10重量%を価数の異なるW化合物で置換し、バインダー等を添加して混練したものをハニカム状に成形し、乾燥（90℃、6時間）した後、1300℃以上で、2、5時間焼成して細孔となる欠陥を形成したものを使用した。

【0075】

図22の縦軸の50%浄化温度は、浄化性能の評価の指標となるもので、以下の方法で求めた。まず、浄化性能評価用のセラミック触媒体のサンプル（サイズφ15×L10mm）に、HC（炭化水素）を含むモデルガスを導入するとともに、サンプルの温度を徐々に上げていき、以下の計算式から求められるHC浄化率が50%となる温度を、50%浄化温度とした。

$$\text{HC浄化率} = \frac{[\text{入HCの濃度} - \text{出HCの濃度}]}{[\text{入HCの濃度}]} \times 100$$

【0076】

図22のように、粒子形状が球状のセラミック触媒体に対し、六面体、凹凸を有する形状、突起を有する形状、針状、チューブ状のいずれも50%浄化温度が低くなっており、浄化性能が向上している。このように、同一の担持量であっても、粒子形状を変更して表面積を増加させることで、より高い触媒性能を発揮させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成図である。

【図2】

ガス流れと浄化率の関係を説明するための図である。

【図3】

第1の実施の形態のセラミック触媒体の製造工程を説明する図である。

【図4】

触媒量比と浄化率の関係を示す図である。

【図 5】

セラミック担体へのガス導入口の接続構造例を示す図で、(a) はガス導入口とセラミック担体が同軸に配置される場合、(b) はガス導入口とセラミック担体の軸がオフセットしている場合、(c) はガス導入口が斜めに接続している場合の図である。

【図 6】

セラミック担体の断面形状の例を示す図で、(a) は円形断面、(b) はオーバル状断面、(c) はレーストラック状断面、(d) は三角断面、(e) は異形断面の図である。

【図 7】

セラミック担体のセル形状の例を示す図で、(a) は四角セル、(b) は六角セル、(c) は三角セルの図である。

【図 8】

(a) は本発明の第 2 の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成図、(b) ～ (g) はセルパターンを示す図、(h) は金型の形成方法を説明するための図である。

【図 9】

本発明の第 3 の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成と、セラミック触媒体内の温度分布、触媒分布を示す図である。

【図 1 0】

(a) は第 3 の実施の形態のセラミック触媒体の製造工程を説明する図、(b) は、セラミック触媒体の他の構成を示す図である。

【図 1 1】

(a) は第 3 の実施の形態のセラミック触媒体の具体的構成例を示す図、(b) は、上流部触媒担持量と浄化率の関係を示す図である。

【図 1 2】

(a) は本発明の第 4 の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成図、(b) は、セラミック触媒体の他の構成を示す図である。

【図 1 3】

熱に強い触媒、熱に弱い触媒の触媒入口温度と浄化率の関係を示す図である。

【図 1 4】

セラミック担体に球状の触媒粒子を担持させた従来のセラミック触媒体の構造を示す模式的な図である。

【図 1 5】

セラミック担体に多面体形状の触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図で、(a)は六面体、(b)は四面体の粒子形状を示す。

【図 1 6】

セラミック担体に砲台状の触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図である。

【図 1 7】

セラミック担体に凹凸状または突起を有する形状の触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図で、(a)は凹凸状、(b)は突起を設けた粒子形状を示す。

【図 1 8】

セラミック担体に針状の触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図である。

【図 1 9】

セラミック担体に平板状の触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図である。

【図 2 0】

セラミック担体中空形状の触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図で、(a)はチューブ状、(b)は開口を有する袋状の粒子形状を示す。

【図 2 1】

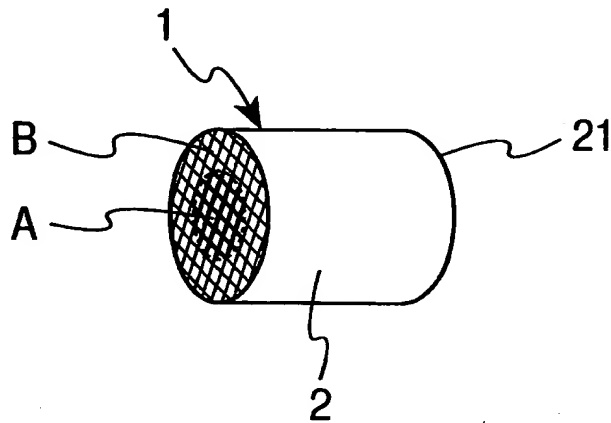
セラミック担体に触媒活性の高い面に配向する触媒粒子を担持させた本発明のセラミック触媒体の構造を示す図である。

【図 2 2】

粒子形状と 5 0 % 浄化温度の関係を示す図である。

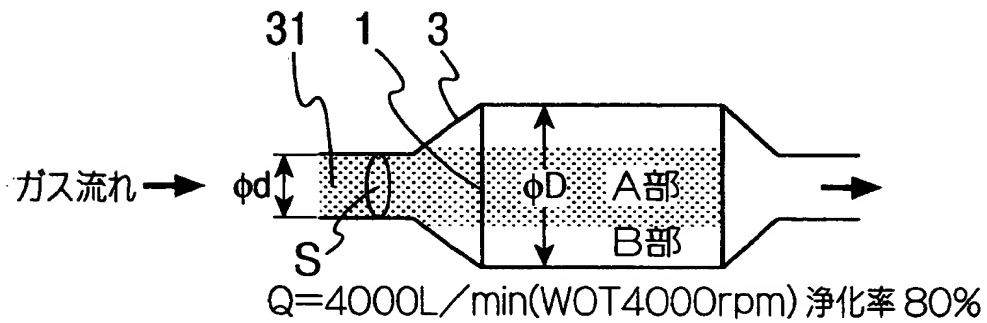
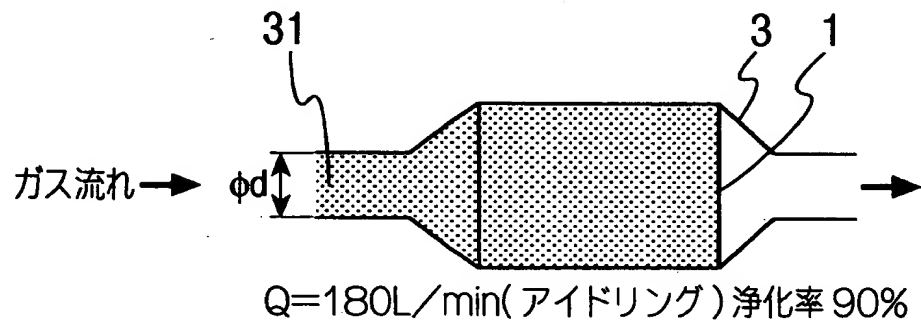
【書類名】 図面

【図 1】

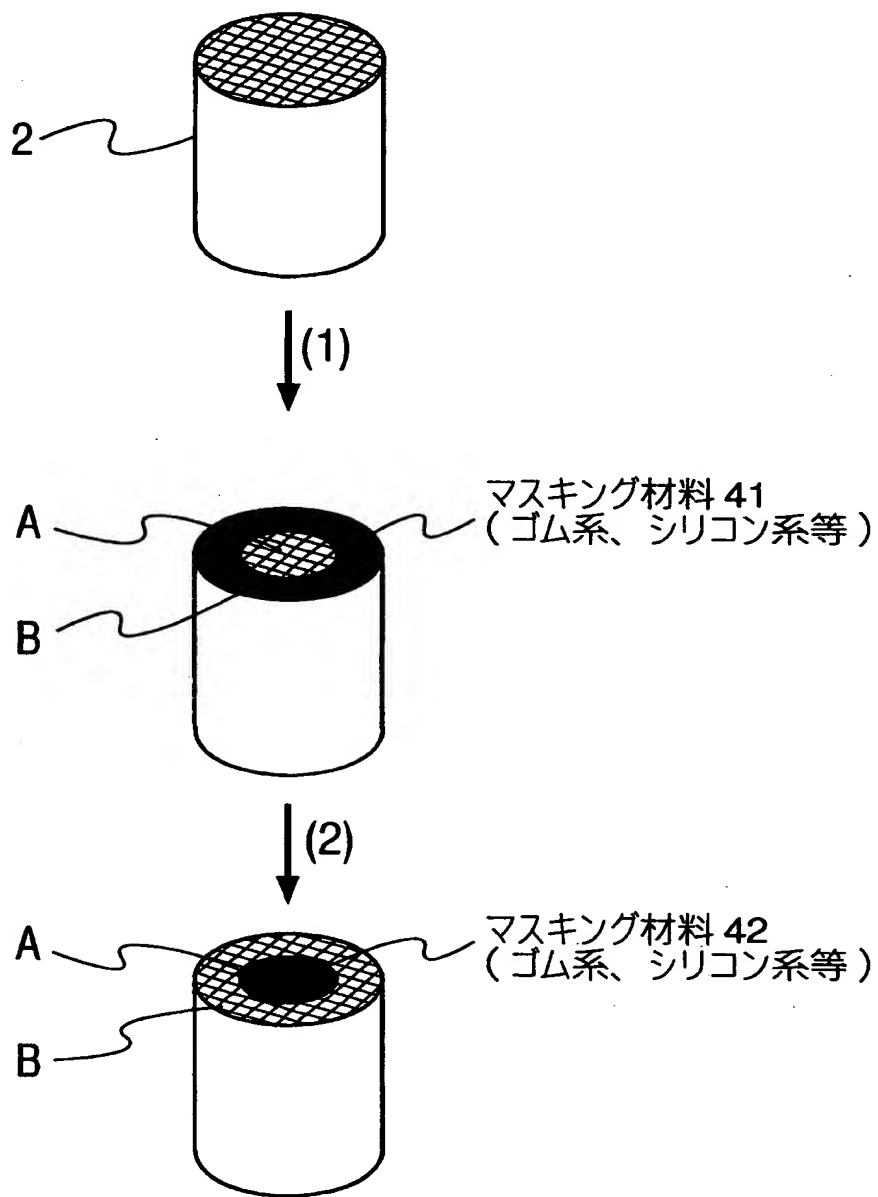


【図 2】

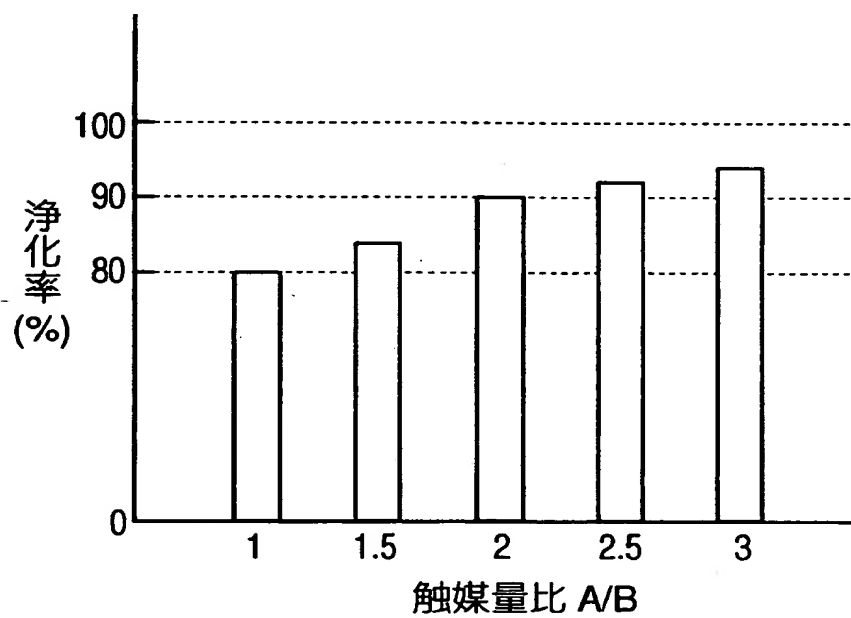
エンジン排気量:2000cc とした場合



【図 3】

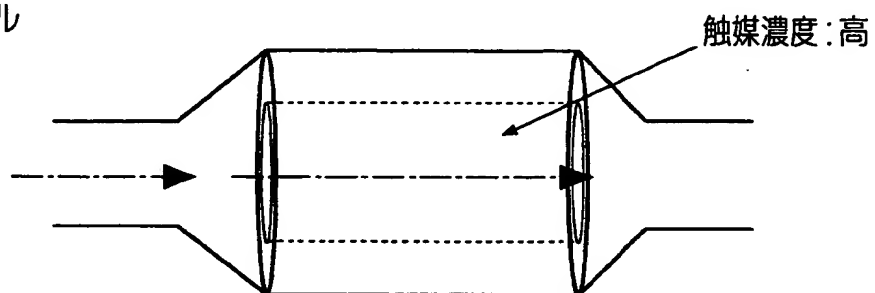


【図 4】

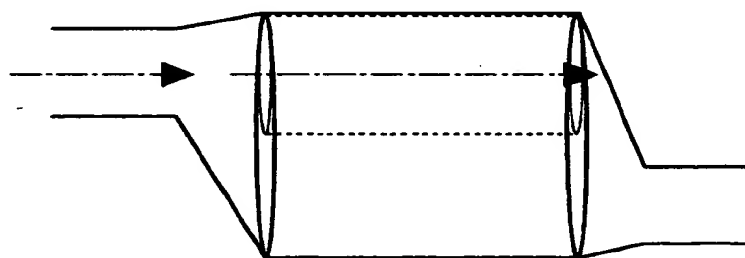


【図 5】

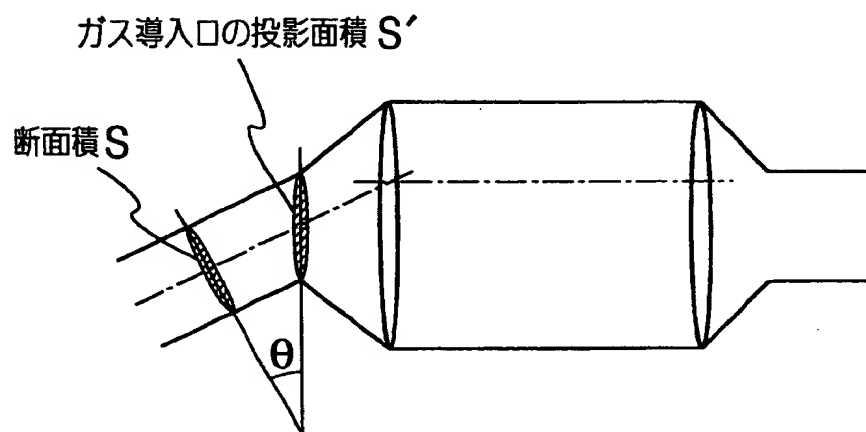
(a) ノーマル



(b) オフセット

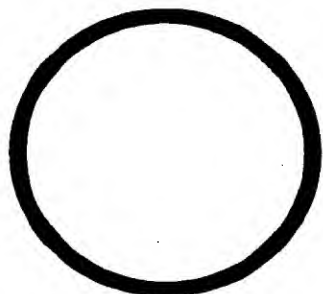


(c) 排気管斜め

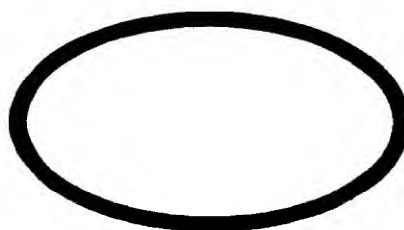


【図 6】

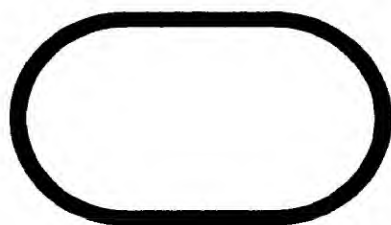
(a) 円形



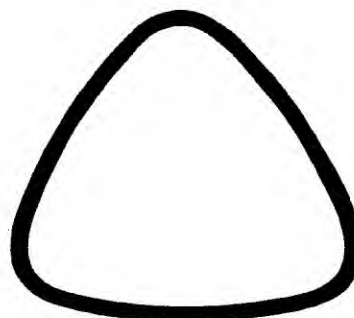
(b) オーバル



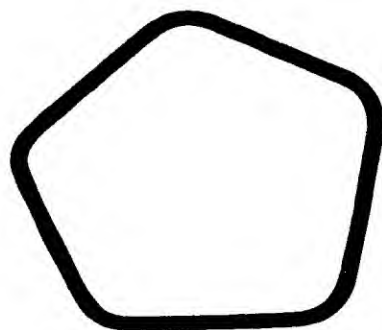
(c) レーストラック



(d) 三角断面

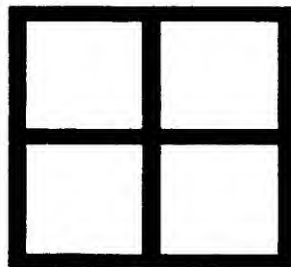


(e) 異形断面

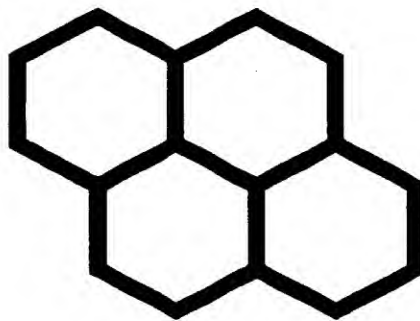


【図7】

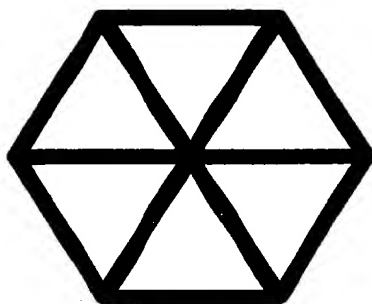
(a) 四角セル



(b) 六角セル

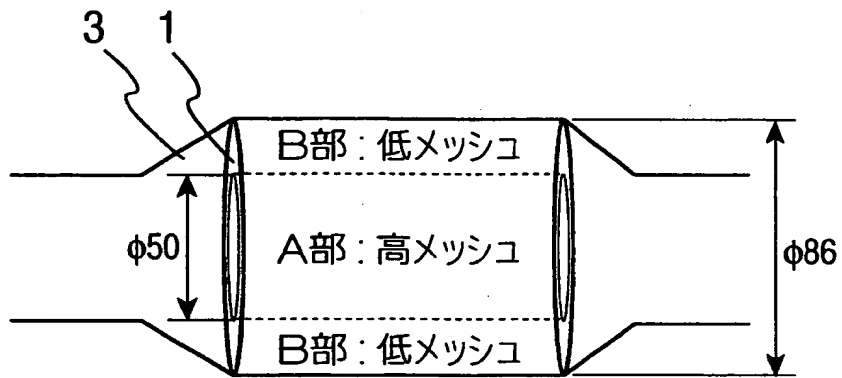


(c) 三角セル

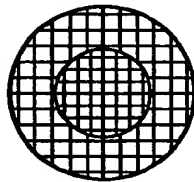


【図 8】

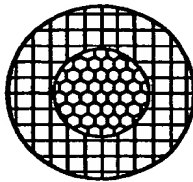
(a)



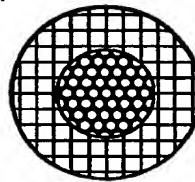
(b)



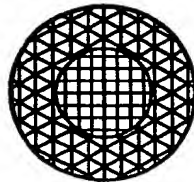
(c)



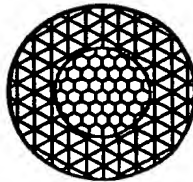
(d)



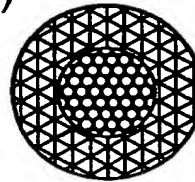
(e)



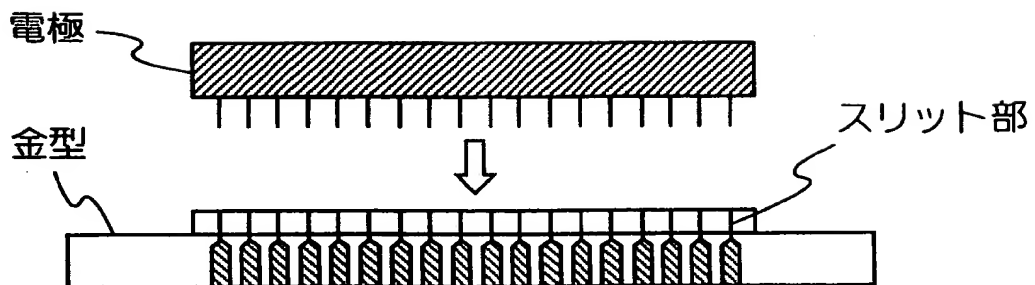
(f)



(g)

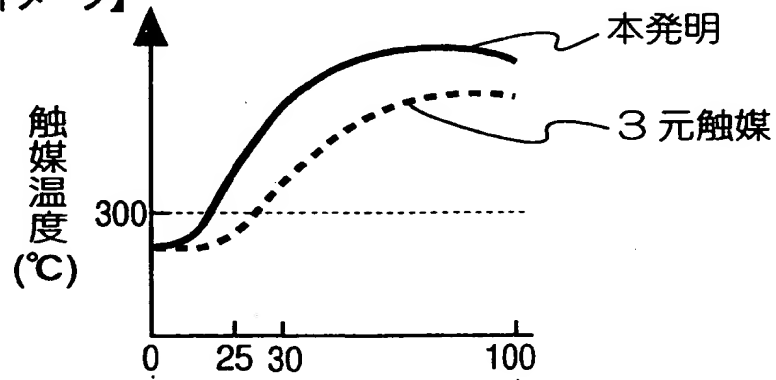


(h)

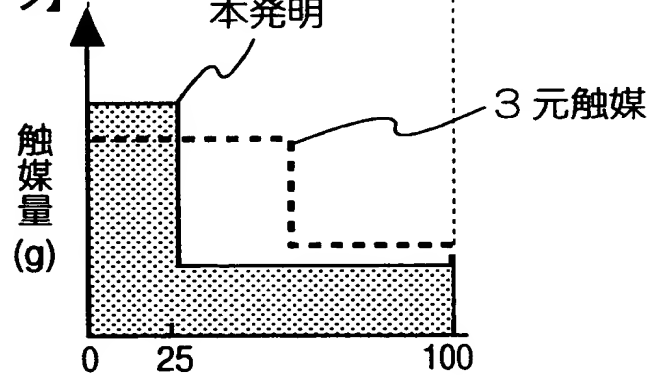


【図 9】

【温度分布イメージ】

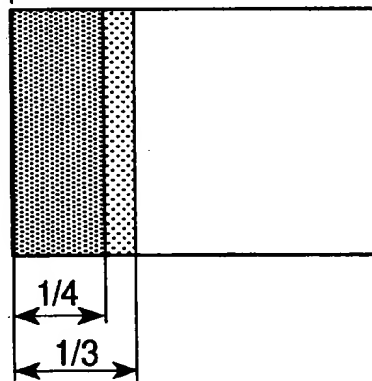


【触媒分布イメージ】



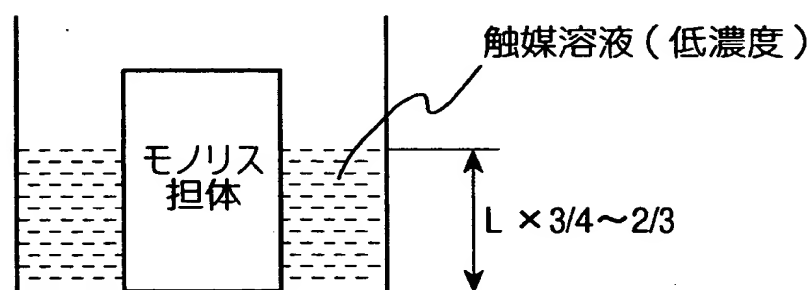
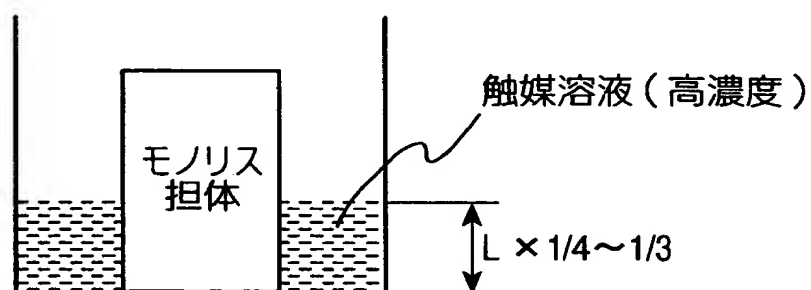
担体 L 寸法

ガス流れ →

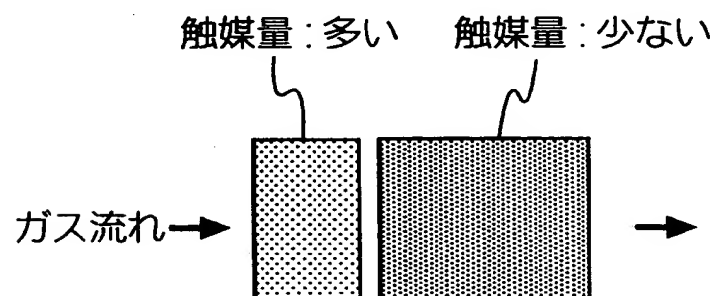


【図10】

(a)

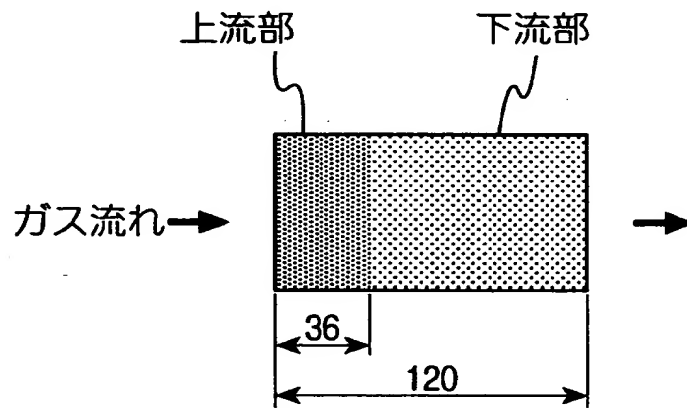


(b)

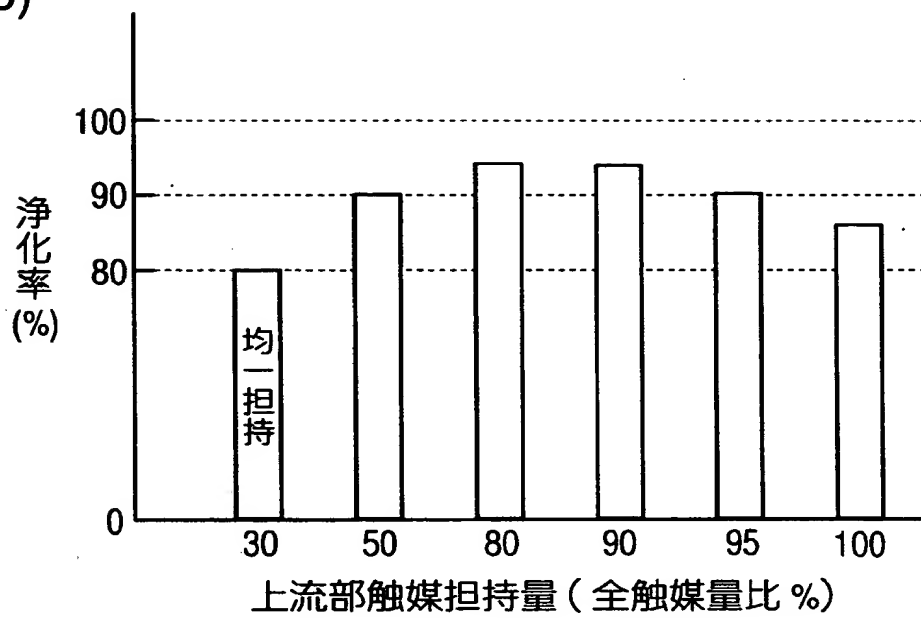


【図 1 1】

(a)

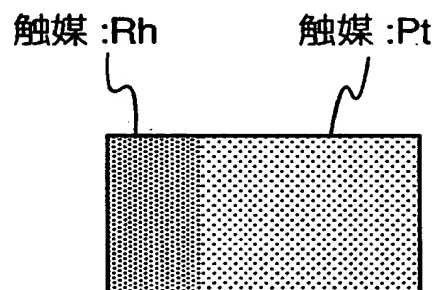


(b)

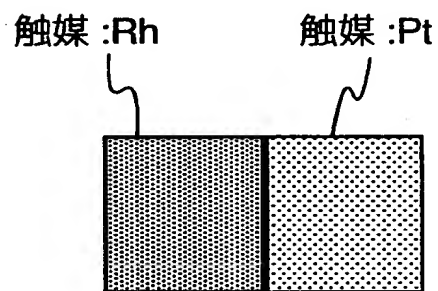


【図 1 2】

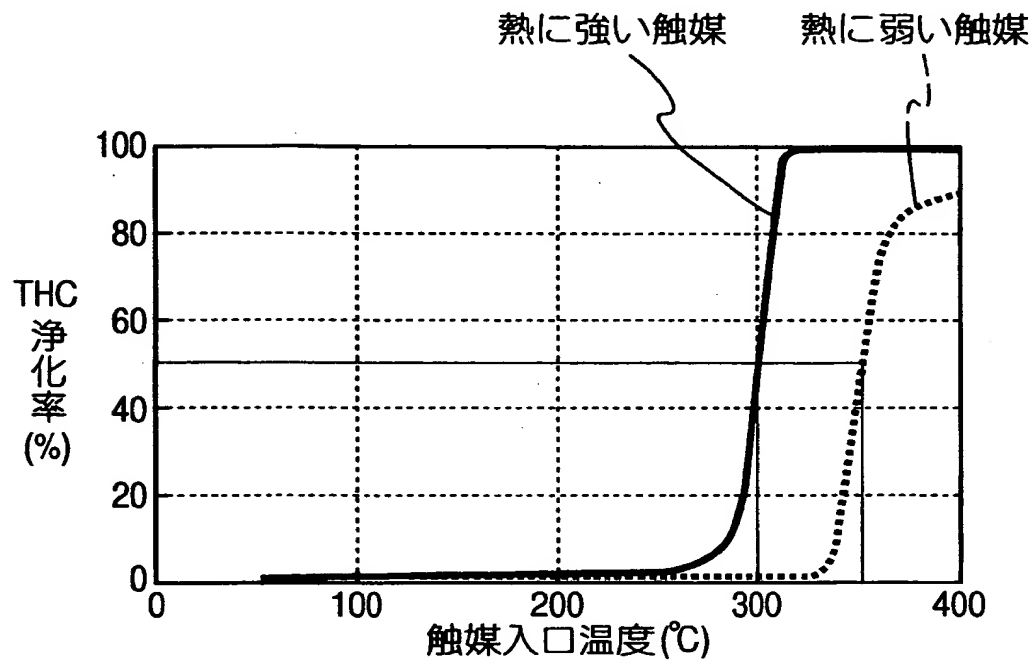
(a)



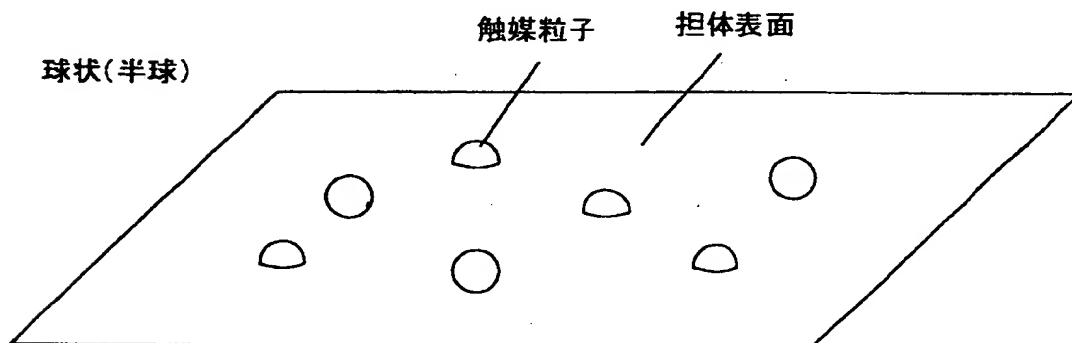
(b)



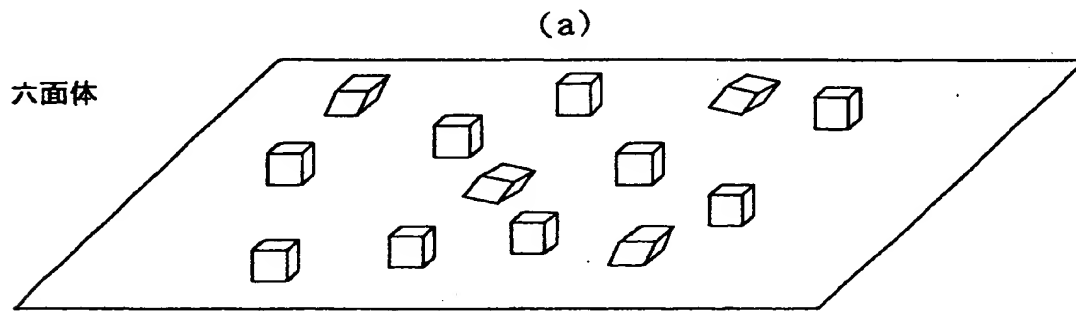
【図 13】



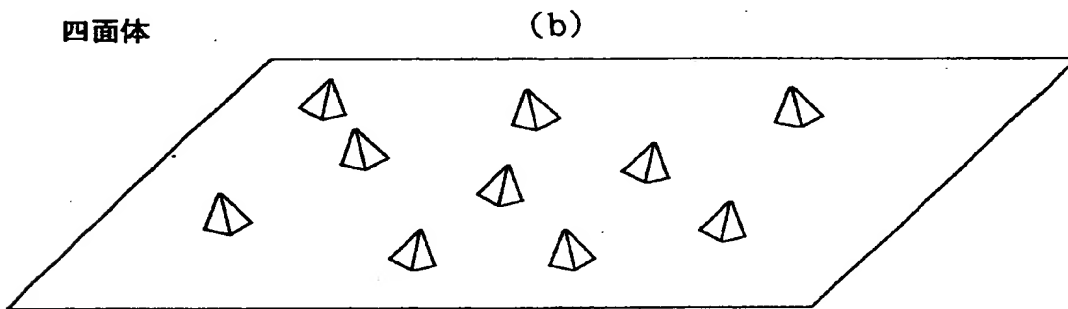
【図 14】



【図 15】

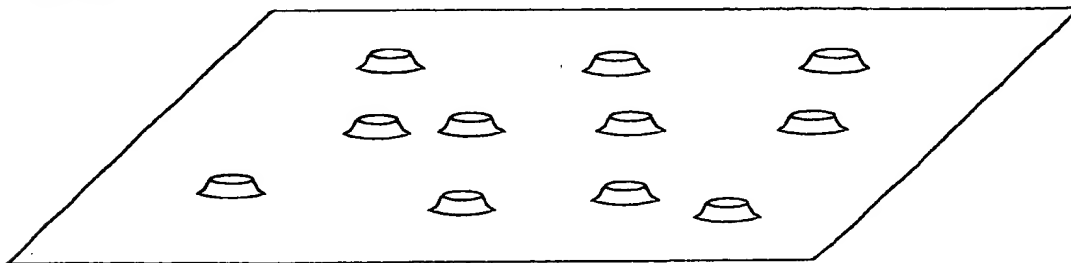


四面体



【図 16】

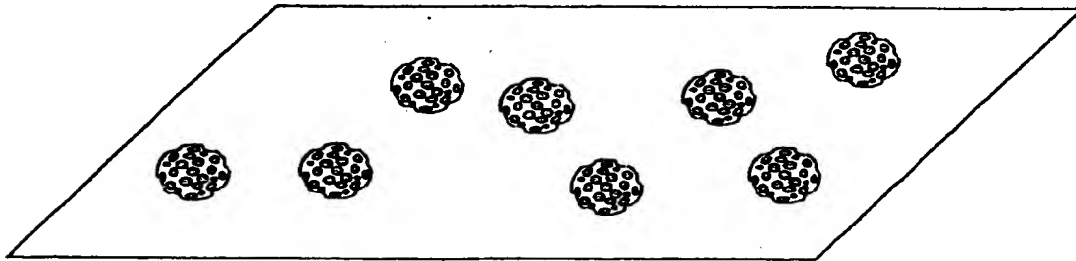
砲台状



【図 17】

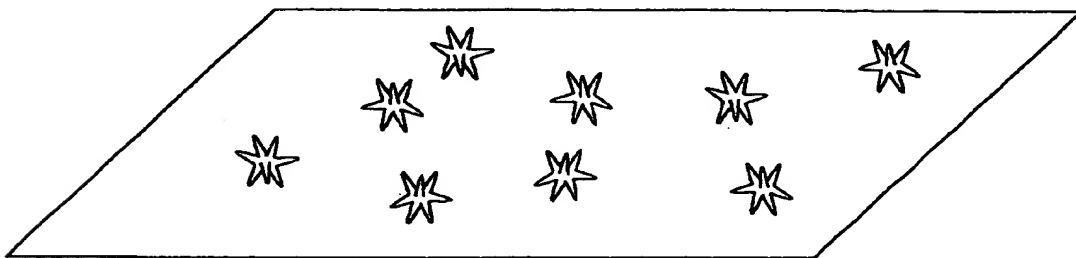
凹凸を有する形状

(a)



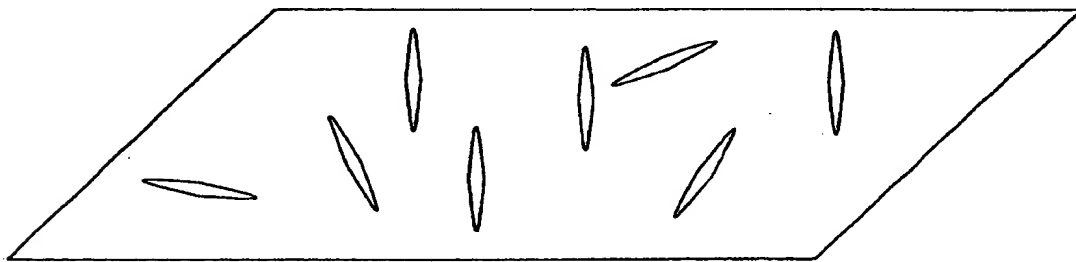
突起物を有する形状

(b)



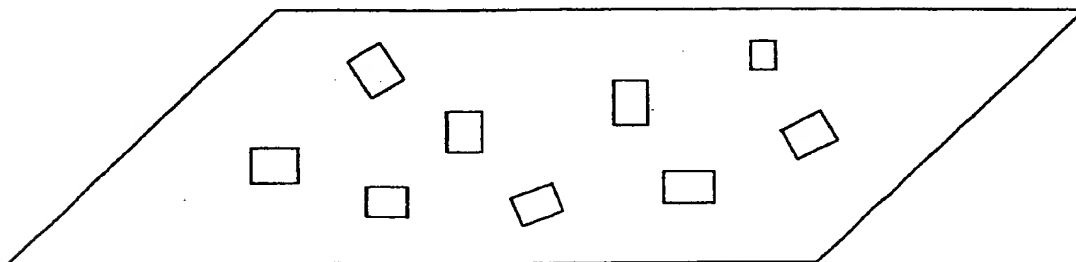
【図 18】

針状

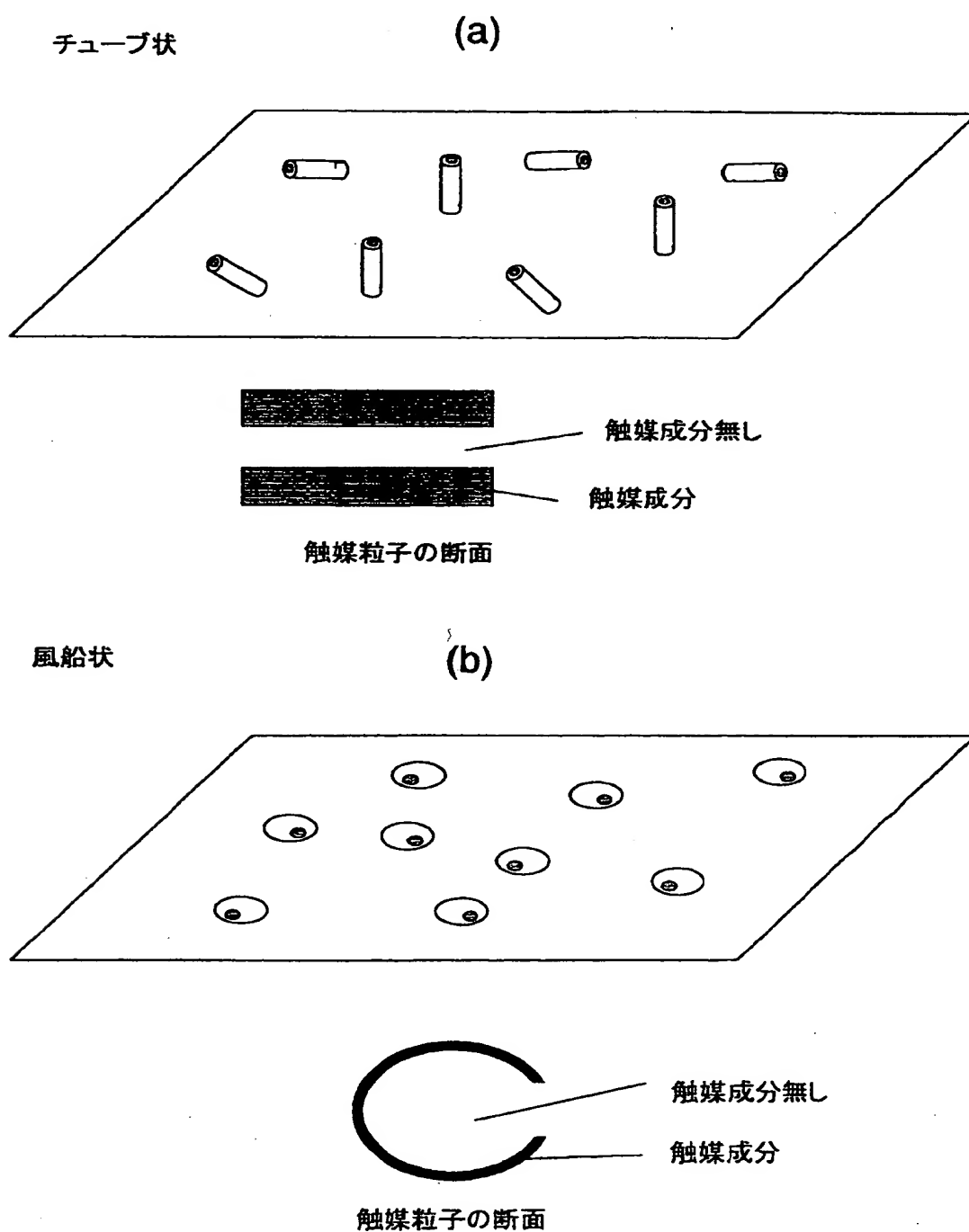


【図 19】

平板状



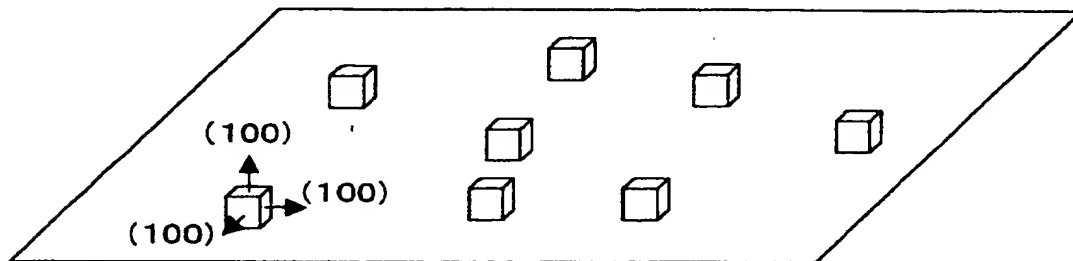
【図 20】



【図 2 1】

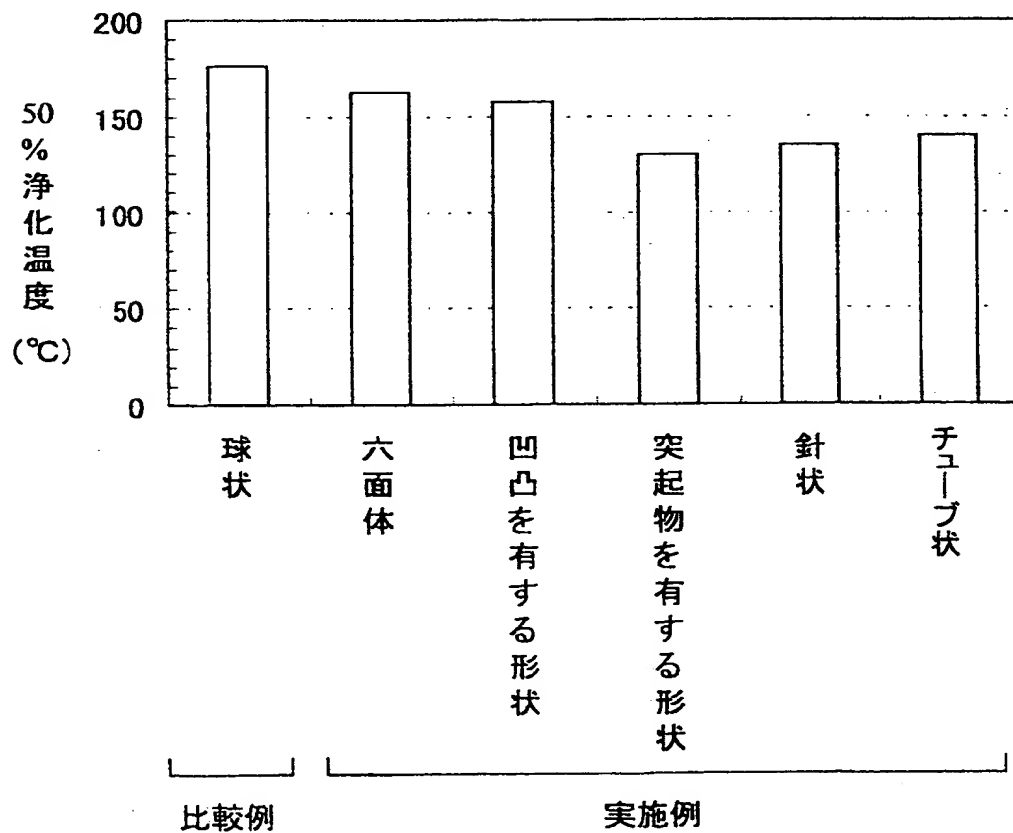
触媒の配向

活性の高い面の配向



NOの直接分解に最も活性が高い面: Pt(100)

【図 2 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を改良し、触媒性能が高く、実用性に優れたセラミック担体およびセラミック触媒体を実現する。

【解決手段】 コーディエライト表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔や元素を有するモノリス状のセラミック担体2に、触媒成分を担持してなるセラミック触媒体1において、ガス流れの多い担体中心部Aに担持される単位体積当たりの触媒量を、外周部Bの1.1倍以上、好ましくは2倍以上とする。ガス流れの多い担体中心部により多くの触媒を担持させることで、浄化率を向上させる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名	株式会社日本自動車部品総合研究所



Creation date: 10-31-2003
Indexing Officer: MCARTER5 - MARK CARTER
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09961151

Legal Date: 01-04-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	1
2	FOR	8

Total number of pages: 9

Remarks:

Order of re-scan issued on